

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika instituut

Kadi Külasalu

**Süsiniknanotorude sünteesi temperatuuri alandamine
kasutades Ni sialdavat katalüsaatorit**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: doktor Jevgeni Šulga

Tartu 2013

Sisukord

1.	Sissejuhatus	4
2.	Kirjanduse ülevaade	6
2.1.	Süsiniku erinevad vormid	6
2.2.	Süsiniknanotorude ajalugu	8
2.3.	Süsiniknanotorude tüübid, mõõtmised ja struktuur	8
2.4.	Süsiniknanotorude omadused ja rakendused	10
2.5.	Sünteesi meetodid	11
2.6.	Süsiniknanotorude kasv ja katalüsaatorid	13
2.6.1.	Süsiniknanotorude kasvumudelid	13
2.6.2.	Katalüsaator	16
2.6.3.	Katalüsaatori valmistamismeetodid	18
2.6.3.1.	Immutamise meetod	18
2.6.3.2.	Sadestamise meetod	18
2.6.3.3.	Iseenesliku süttimise meetod	19
2.6.3.4.	Sool-geel meetod	19
3.	Eksperimentaalne osa	20
3.1.	Kasutatava katalüsaatori valmistamine	20
3.2.	Sünteesireaktor	20
3.3.	Süsiniknanotorude süntees	22
4.	Tulemused	23
4.1.	Temperatuuri mõju	23
4.2.	Süsihappegaasi mõju sünteesile	26
5.	Kokkuvõte ja järeldused	31
5.1.	Kokkuvõte	31
5.2.	Järeldused	31

6. Summary in English	33
Kasutatud kirjandus	34

1. Sissejuhatus

Süsiniknanotorud on tänapäeval väga laialdaselt kasutust leidev materjal. Tänu oma väga headele elektrilistele ja mehaanilistele omadustele kasutatakse neid elektroonikaseadmete valmistamisel, komposiitmaterjalide välja töötamisel, meditsiinifüüsikas ja veel mitmetes muudes valdkondades.¹ CNT-de kasutamine erinevates valdkondades leiab järjest suuremat rakendust, sellest tulenevalt on oluline arendada süsiniknanotorude tootmist ning välja töötada optimaalsed sünteesiparameetrid (temperatuur, katalüsaatorid, lähteained) ja sünteesimeetodid, mis võimaldavad toota hea hinna ja kvaliteediga suuri koguseid süsiniknanotorusid. Antud materjali on aktiivselt uuritud alates süsiniknanotorude avastamisest 90ndatel aastatel, kuid siiani on defektivabade kontrollitud diameetri ja struktuuriga nanotorude tootmine suurtes kogustes raskendatud.² Töörühmad üle maailma tegelevad süsiniknanotorude kasvumudeli ning erinevate sünteesimeetodite uurimisega, et rakendada saadud teadmisi süsiniknanotorude tootmise hõlbustamisel.

Keemiline sadestamine aurufaasis on siiani kõige levinum CNT-de sünteesimeetod, kuna see võimaldab kasvatada nanotorusid soovitud pinnale ja toimub teiste meetoditega võrreldes madalamal temperatuuril.³ CVD meetodit on kasutatud ka antud töö eksperimentaalses osas. Temperatuur on süsiniknanotorude kasvu üks olulisim parameeter ning määrab kogu protsessi kestvuse, seega on temperatuuri alandamine oluline energia ja ajaressursi kokkuhoiuks.

Süsiniknanotorude süntees CVD meetodil toimub enamasti temperatuurivahemikus 600 °C– 1000 °C. Erinevalt varem tehtud sarnastest töödest⁴⁻⁸ on antud töös kasutatud MgO/Ni/Mo katalüsaatoriga süsiniknanotorude sünteesitemperatuuriks 500 °C. Süsiniknanotorude sünteesimiseks madalatel temperatuuridel kasutatakse plasmaga täiustatud CVD meetodit, kuid see on keerulisem protsess ning ei võimalda suurte koguste kasvatamist. Süsiniknanotorude kvaliteedi parandamiseks ja defektide vähendamiseks kasutatakse sünteesil nõrkasid hapnikku sisaldavaid söövitusaaineid (nt vesi, süsihappegaas), mis pikendavad katalüsaatori eluiga.⁹

Käesoleva töö eesmärgiks on süsiniknanotorude sünteesitemperatuuri alandamine säilitades nende kvaliteedi. Madalam sünteesitemperatuur võimaldab tänapäeval väga olulise ressursi, energia, kokkuhoidu ning on seetõttu majanduslikult kasulik. Eesmärgi saavutamiseks tuli lahendada järgmised ülesanded:

- täiustada keemilise aurufaasis sadestamise meetodit ja välja töötada uus katalüsaator, mis võimaldab alandada sünteesi temperatuuri;
- optimeerida süsihappegaasi mõju süsiniknanotorude kasvu dünaamikale;
- iseloomustada tulemi kvaliteeti elektronmikroskoopiliselt.

Töös tuuakse kirjanduse põhjal ülevaade süsiniknanotorude struktuurist, omadustest ning erinevatest sünteesimise võimalustest. Eksperimentaalses osas kirjeldatakse katalüsaatori väljatöötamise protsessi. Tulemuste järel prognoositakse lühidalt töö jätkmist. Töö lõpus esitatakse tulemuste analüüs ja kokkuvõte.

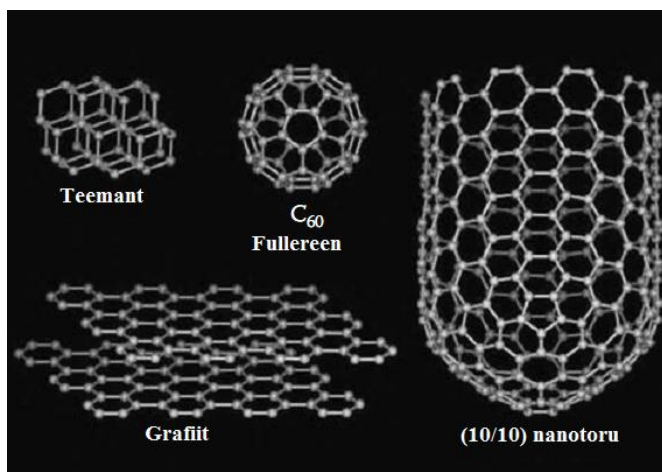
Töö uudsus seisneb süsiniknanotorude sünteesi läbiviimises 500°C lähedal. Meile teadaolevalt ei ole varem kirjeldatud CVD meetodil heade tulemustega süsiniknanotorude sünteesi nii madalal temperatuuril.

Autor on ise planeerinud ja läbi viinud kõik töö raames teostatud süsiniknanotorude sünteesid, kogunud nende kohta andmed ning need töödeldud. Juhendajalt pärinevad enamasti vastavatesse valdkondadesse kuuluvad spetsiifilised nõuanded ja soovitusel. Koos on planeeritud tööde ajakava ja tegevused. Sünteeside teostamise puhul on arvesse võetud juhendaja poolt eelnevalt välja arendatud optimaalseid sünteesiparameetreid. Autor on iseseisvalt vormistanud ja kirjutanud töö sisulise osa.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Süsiniku erinevad vormid

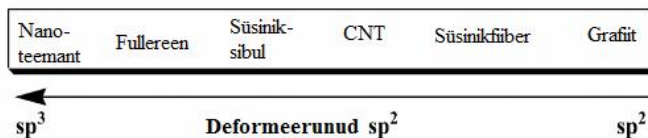
Süsinik on perioodilisustabeli kõige mitmekülgsema võimega element, millega saab moodustada enim ühendeid. Tema keemiline tähis on C ning ta on Mendelejevi tabeli kuues element. Süsinik on mittemetall ning asub perioodilisustabeli IVa rühmas, tema valentskihil on 4 elektroni, mis võivad moodustada keemilisi sidemeid teiste elementidega. Süsiniku elektronkatet kirjeldab valem $1s^2 2s^2 2p^2$. Looduses leidub kolm süsiniku isotoopi, millest kaks on stabiilsed: ^{12}C , ^{13}C ja ^{14}C . Süsiniku isotoop massiarvuga 14 on radioaktiivne, tema poolestusaeg on 5730 aastat. Süsinikku leidub looduses vaid allotroopidena kristalsetes vormides.¹⁰ Tuntumad allotroobid on grafiit, teemant ja amorfne süsinik. Hiljuti on seni tuntud allotroopidele lisandunud veel fullereenid, grafeen ja süsinik-nanotorud.



Joonis 2.1.1 Erinevad süsiniku vormid¹¹

Teemant on kõige kõvem tuntud materjal. Teemanti kristallstruktuuris on iga aatom seotud nelja teise aatomiga. Valentssidemete teooria kohaselt toimub teemandis 2p-orbitaalide segunemine (hübriidisatsioon), mille tulemusena moodustavad üks s- ja kolm p-orbitaali neli ekvivalentset sp^3 -hübriidset orbitaali, mis osutavad tetraeedri eri nurkadesse. Sellisest võrestruktuurist tuleneb teemanti jäikus. Puhas lisanditeta teemant ei juhi elektrit, kuna kõik elektronid on lokaliseeritud sp^3 -orbitaalidele. sp^3 -hübriidiseeritud sidemetest tuleneb ka teemanti läbipaistvus. Sellise sideme pikkus süsinike aatomite vahel on $1,54\text{\AA}$.^{11,12} Lisandite abil on võimalik materjali omadusi muuta, ülikallis helesinine looduslik boori lisandiga teemant on

hea pooljuht. Tehislikult sünteesides on võimalik materjali lisandeid sobivalt valida ning on valmistatud lisanditega teemant, mis on veelgi parem elektri juht, kui looduslik boori lisandiga teemant.¹³



Joonis 2.1.2 Mõned süsinikmaterjalide hübriidolekud¹⁴

Puhas grafiit on vastupidiselt puhtale teemantile väga pehme materjal, juhib hästi elektrit ning on läbipaistmatu, ta on väga hea määrdeaine. Grafiit moodustub sp^2 -hübriidsetest orbitaal kihtidest, millevaheline kaugus on 3,35 Å. Iga süsiniku aatom grafiidis on seotud kolme teise süsinikuga, nende sidemete vahel on xy-tasandil nurk 120°. C-C sidemed on grafiidis ühepikkused, 1,42 Å, kuid lühemad, kui tavalised süsinik-süsinik sidemed. Elektronid saavad vabalt liikuda ühelt p-orbitaalilt teisele. See tekitab lõputu delokaliseeritud π -sidemete võrgu, mis tõstab grafiidi elektri juhtivust. Grafiit on leidnud laialdast kasutamist, seda kasutatakse elektrootides, pliatsisüdamikes, määrdeainete koostises jne. Grafiidist on võimalik suure rõhu ja temperatuuri juures saada teemantit.¹⁵

Amorfsel süsinikul puudub korrapärane kristalne struktuur. Igal amorfsel vormil on erinev karakteristika, kõik on oksüdatsiooni saadused ning omavad erinevaid kasutusalasid. Kivisütt ja koksi kasutatakse kütusena, puusütt kasutatakse absorbeerija- ja filtrina, samuti kütusena ning püssirohu tootmisel. Koks ja puusüsi koosnevad peaaegu puhtast süsinikust.¹⁰

Grafeeniks nimetatakse sp^2 -sidemetega süsiniku aatomite monokiht, mis on tihedalt pakitud kärgvõresse.

Fullereenid on ainult süsiniku aatomitest koosnevad molekulid, mis moodustavad kinnise sfääri või silindri. Silindri kujul esinevaid fullereene nimetatakse süsinik-nanotorudeks. C-60 süsinik sarnaneb struktuurilt jalgpallile, ta koosneb 60-st süsiniku aatomist, mis on organiseerunud kaheksa- ja viisnurkadesse. Fullereeni, C_{60} , on lihtsaim ja odavaim toota. Fullereenid on väga tugevad molekulid, kannatavad suurt rõhku ning taastavad oma algse kuju isegi 3000 atm rõhu alt vabanedes. Fullereene ühendavad omavahel van der Waalsi jõud.¹⁶

2.2. Süsiniknanotorude ajalugu

Süsinik-nanotorud on silindrilise struktuuriga süsiniku allotroobid, mida on korduvalt uuesti avastatud juba 1950ndatest aastatest, kindlat esmaavastajat nimetada ei saa. Ühed esimesed kõrgeresolutsioonilised pildid nanotorudest avaldati Oberlini, Endo ja Koyama töös 1976.aastal. Avastus, et süsinik võib moodustada peale teemanti ja grafiidi veel stabiilseid korrapäraseid struktuure on andnud suure tõuke teadlastele uurimaks erinevaid süsiniku vorme. Veel mõjutas teadusotsinguid suuresti asjaolu, et fullereeni tootmiseks tarvilikud seadmed on laboritele kättesaadavad.¹¹ Tänapäeva kõrgtehnoloogias leiavad süsiniknanotorud laialdast kasutust, seetõttu on antud teema arendamine ja uurimine väga oluline. 1992. aastal publitseeriti vaid 9 artiklit, milles sisaldus sõna süsiniknanotoru, 2004. aastal oli neid juba üle 5000.¹¹ Süsiniknanotorud leiavad kasutust paljudes valdkondades: meditsiinifüüsika, elektroonika, uute materjalide väljatöötamine jpt.

2.3. Süsiniknanotorude tüübid, mõõtmed ja struktuur

Süsiniknanotorusid võib käsitleda kui silindrilisi grafeeni lehti, mille mõlemas otsas paikneb poolik fullereen. Grafeeni leht võib olla rulli keerdunud mitmel eri viisil. Struktuuri järgi jaotuvad torud kolmeks: üheseinalised-, kaheseinalised- ja mitmeseinalised süsiniknanotorud. Üheseinalised nanotorud koosnevad ühest grafeeni silindrist, mitmeseinaliste süsiniknanotorude korral on üksteise sees mitu kontsentrilist silindrit. Kiraalnurga järgi võib nanotorud jaotada „tugitooli-“, „sikk-sakk“ ja „kiraalseks“. Sellist nanotorude struktuuri iseloomustab kiraalsusvektor C_h ($C_h = ma_1 + na_2$). See vektor (m, n) määrab grafeeni lehe rullimise suuna ja toru diameetri. Vektori avaldises tähistavad a_1 ja a_2 ühikvektoreid. Kiraalsusnurk on määratud valemiga

$$\Theta = \arctan(\sqrt{3}(n/(2m+n))).$$

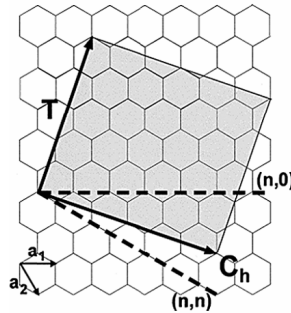
Võre diameeter avaldub valemist

$$d_t = \sqrt{3}[a_{C-C}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}/\pi] = C_h/\pi,$$

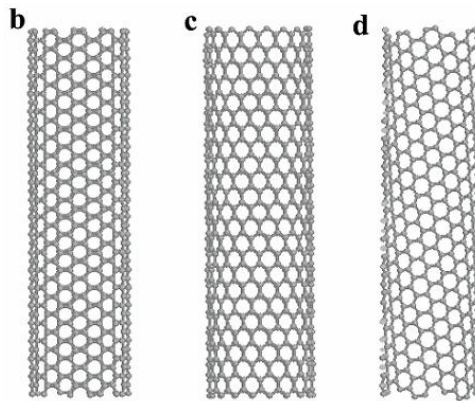
kus a_{C-C} on süsinik-süsinik sideme pikkus 1,42Å. Erinevate diameetrite ja kiraalsuste

kombinatsioonid vastavad erinevatele nanotorudele, millel on

kindlad mehaanilised, elektrilised ja optilised omadused.¹¹ Sikk- sakk struktuuri puhul on kiraalsusnurk 0° ($m = 0$) ja "tugitooli" ($m = n$) struktuuri puhul on nurga suurus 30° .¹⁷

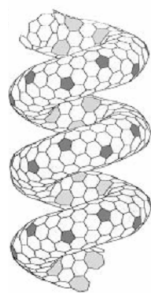


Joonis 2.3.1 Grafeeni lehe erinevad rullimise võimalused²



Joonis 2.3.2 Erinevad nanotorude struktuurid: a) "tugitool", b) "Sikk-sakk", c) "kiraalne"¹⁸

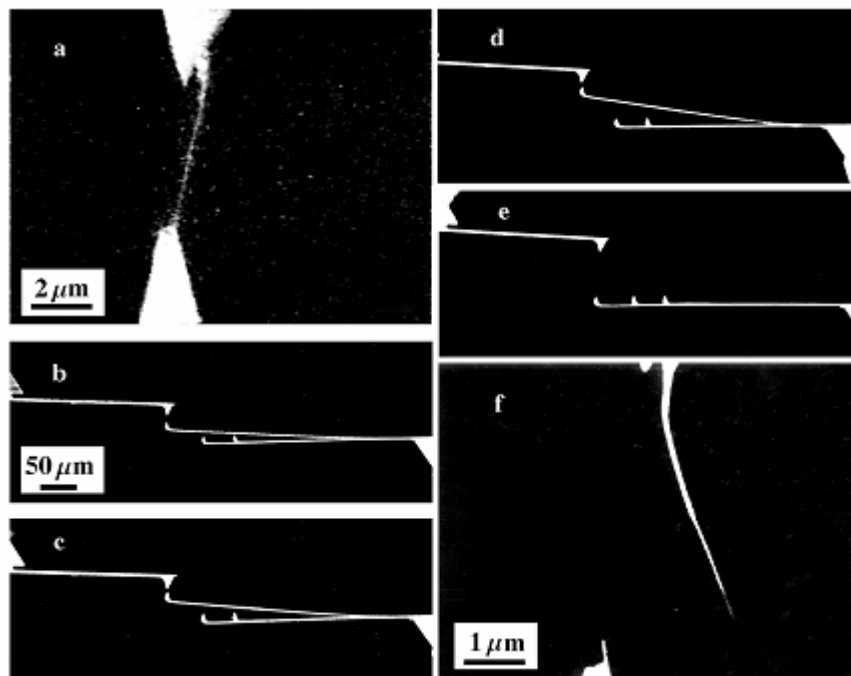
See kõik käib idealiseeritud ja defektivabade süsiniknanotorude kohta, mida reaalsuses ei leidu. Enamasti on nanotorud kas kinnise otsaga, harulised, kõverad või spiraalsed.¹⁷ Defekte põhjustavad viie- ja seitsmenurksed süsiniku struktuuride paarid.¹⁹



Joonis 2.3.3 Spiraalne CNT ¹⁹

2.4. Süsiniknanotorude omadused ja rakendused

Nanotorude läbimõõt jääb molekuli suurusjärku, kuid pikkus võib ulatuda mõne sentimeetrini. Nende pikkus ületab läbimõõdu 10^9 korda, mis tagab erilised mehaanilised, elektrilised ja termilised omadused. Sp^2 C-C sideme tugevus annab nanotorudele imetlusväärseid mehaanilised omadused. Materjali jäikust mõõdetakse Young'i mooduli abil. Parimate nanotorude elastsusmoodul küündib 1000 GPa-ni, mis on viis korda suurem terase elastsusest. Süsiniknanotorude tõmbetugevus võib olla kuni 63 GPa, mis ületab terase tõmbetugevuse viiekümnekordselt.



Joonis 2.4.1 Süsiniknanotoru mehaanilise tugevuse mõõtmine SEM-i all ²⁰

Need omadused koos nanotorude kergusega viitavad asjaolule, et antud materjali võiks kasutada isegi kosmosetehnikas. Süsiniknanotorud võivad vastavalt oma struktuurile olla

metalliliste või pooljuhi omadustega. Sellest tulenevalt on mõnede nanoorude elektrijuhtivus parem vase juhtivusest ning mõningal juhul pigem sarnane räni omadustele. Ühedimensionaalse struktuuri tõttu on nanotorudel võime tugevalt neelata nähtavat valgust.¹¹

Võib ennustada, et süsiniknanotorud hakkavad leidma palju kasutust ning saavad olulise rolli esile kerkivates tehnoloogiates. Nanotorud on materjali, mida saab kasutada väga paljudes erinevates valdkondades. Esimene suur kasutusala on komposiitmaterjalide tugevdamine. Tänapäeval on paljude elektroonikaseadmete arendamisel kasutatud süsiniknanotorusid. Veel leiab materjal kasutust patareide, superkondensaatorite ja sensorite valmistamisel. Silmapaistvad mehaanilised omadused viitavad sellele, et nanotorud on väga hea anoodmaterjal või lisand liitium-ioon patareides. Kütuseelemente peetakse järgmiseks generasiooniks energiaseadmete vallas, kuna need muundavad süsiniku ja vesiniku keemiliste reaktsioonide energia elektrienergiaks. Elektroodidena kasutatavad metalli nanoosakestega süsiniknanotorud on kahekordistanud kütuseelementide efektiivsust.¹¹

2.5. Sünteesi meetodid

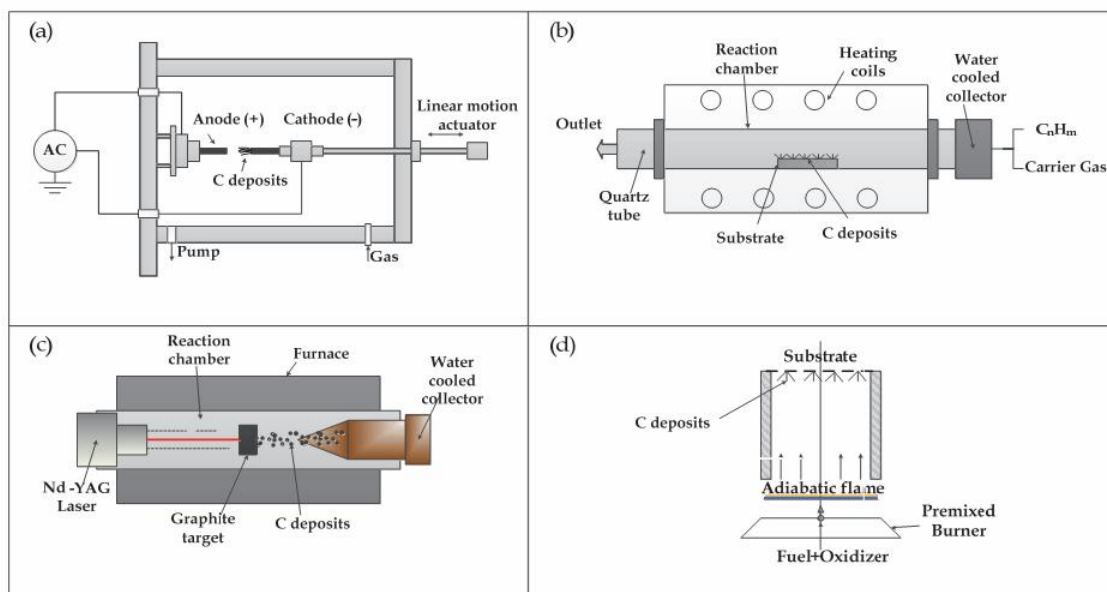
Süsiniknanotorude tootmiseks kasutatakse mitmeid erinevaid meetodeid.

Esimene nanotorude sünteesimise viis oli kaarlahendusprotsess. Selle sünteesimeetodi puhul kasutatakse madalapingelist, kõrge vooluga vooluallikat. Kaarlahendus tekib umbes 1 millimeetrises tühimikus kahe grafiidist elektroodi vahel, mille diameeter on 5 kuni 20 millimeetrit. Reaktsiooni keskkonnaks kasutatakse inertgaase, nagu heelium või argoon, 100 kuni 1000 torrise rõhu juures. Iijima tootis selle meetodi abil esimesed mitmeseinalised nanotorud. Ta avastas, et nanotorud moodustusid katoodile koos nõe ja fullereenidega. Kaarlahendus aurustab katoodilt süsinikku, mis moodustab anoodile süsiniknanotorusid kiirusega umbes 1 mm/min. Katoodile moodustunud nanotorudel võib skaneeriva elektron mikroskoobi all vaadelda kahte erinevat tekstuuri : välimine hall tihe grafeeni kiht ja sisemine must pehmem osa, mis koosneb mitmeseinalistest süsiniknanotorudest ja süsiniku osakestest.¹⁹ Samal meetodil on võimalik toota ka üheseinalisi nanotorusid, kuid selleks peab anoodile lisama metall-katalüsaatorit, näiteks Fe:C anood metaani ja argooni keskkonnas või Co:C anood heeliumi keskkonnas. Kaarlahenduse meetodit on kõrge temperatuuri tõttu elektroodide vahel väga raske kontrollida. Antud meetod on võrdlemisi kõrgehinnaline ja ajakulukas ning väikest saagist saastab amorfne süsinik.

Laser ablatsiooni meetodil kasutatakse enamasti niklit ja koobaltit sisaldavat grafiiti, mida aurustatakse laseriga kiiritamise abil. Süntees toimub toruahjus $\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures. Ahju läbib inertgaasi voog, mis kannab süsiniknanotorud allavoolu kollektor pinnale. Selle meetodi abil on võimalik toota üheseinalisi süsiniknanotorusid. Laserablatsiooni meetodil toodetud CNT-d on kõrgema kvaliteediga, kui kaarlahenduse meetodil saavutatavad. Sarnaselt kaarlahenduse meetodile on laserablatsiooni meetod kallis ja energiamahukas.²¹

Keemilise aurufaasi meetod (CVD) on seni odavaim viis toota suuri hulki nanotorusid. CVD meetod jaguneb kaheks: Soojuslik ja plasmaga täiustatud keemilise aurufaasi meetod.¹² Keemilise aurufaasi meetodil kasutatakse erinevaid bimetallilisi katalüsaatoreid. Süntees viiakse läbi toruahjus 500 kuni 1000 kraadi juures. CVD meetod võimaldab määrata koha, kuhu soovitakse nanotorusid kasvatada ning kontrollida süsiniknanotorude orienteeritust.²² Sünteesi reaktor koosneb enamasti kvartstorust läbimõõduga 2 – 4 cm, mida ümbritseb toruahi, mis suudab hoida temperatuuri 25cm ulatuses 1 kraadi võrra kõikuvas vahemikus. Alusmaterjal asetatakse kuumaseinalisse süsteemi atmosfääri rõhule. CVD meetodi puhul kasutatakse süsiniku allikana vingugaasi või mõnd süsivesinikku, näiteks metaan, etaan, etüleen, atsetüleen või mõni kõrgem süsivesinik. Enne sünteesi täidetakse reaktor inertgaasiga ning puhutakse läbi, kuni ahi on saavutanud soovitud temperatuuri. CVD meetodil on tehtud mitmeid töid uurimaks temperatuuri mõju süsiniknanotrude kasvule.^{23–26} Sünteesitemperatuuri jäävad vahemikku $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sünteesitemperatuuri saavutamisel avatakse määratud kasvuajaks toitegaaside vood. Protsessi lõpus lülitatakse tagasi vaid inertgaasi voole, kuni reaktor on jahtunud vähemalt $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ni. Õhu juurdepääs liiga kõrgel temperatuuril nanotorudele võib neid kahjustada. Tüüpilised kasvukiirused on mõnest nanomeetrist minutis kuni paari mikromeetrini minutis. Katalüsaator peab olema kantud alusainele enne reaktoris sisestamist.¹²

Plasmaga täiustatud aurufaasi meetodit hakati kasutama mikroelektronikas, kuna mõned protsessid ei talu kõrgeid temperatuure.² PECVD meetodit kasutatakse vertikaalselt joondunud süsiniknanotorude saamiseks või madalatel temperatuuridel sünteesimiseks.²² Plasma on ergastatud või ioniseeritud gaas. Töötlemise plasma, n.n külm plasma, saadakse alalisvoolu, mikrolainete või raadolainetega ergastamisel.²²

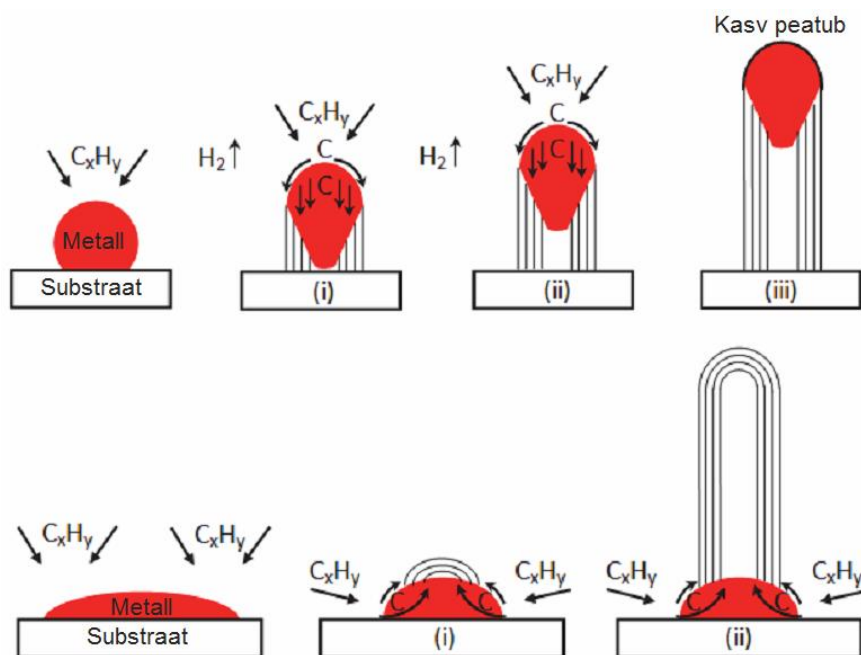


Joonis 2.5.1 (a) Kaarlahenduse meetod; (b) CVD meetod; (c) laser ablatsioon; (d) leeksünteesimeetod²¹

2.6. Süsiniknanotorude kasv ja katalüsaatorid

2.6.1. Süsiniknanotorude kasvumudelid

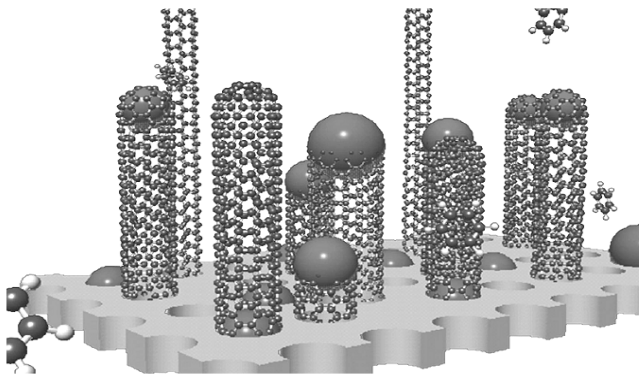
Süsiniknanotorude avastamisest alates on püütud selgitada nende kasvamise mehhanismi. Mitmed töörühmad on välja pakkunud oma versioone, mis on vahel vastuolus. Siiani pole veel ühest ja kindlat arusaama CNT-de kasvumudelist. Siiski on kõige levinuma mudeli järgi Ni, Fe ja Co puhul toimuvad protsessid järgmised. Põrgates kokku kuuma metalli nanoosakesega, laguneb süsiniku allikas esmalt süsinikuks ja vesinikuks. Süsinik lahustub metalli pealmises kihis ning vesinik lendab minema. Kui metallis enam süsinikku lahustuda ei saa, hakkab süsinik sadestuma ja kristalliseeruma. Süsivesiniku lagunemine on eksotermiline protsess ning annab metalli osakese pinnakihi soojust juurde, samas kui süsiniku välja sadestumine metalli osakesest on endotermiline protsess ning toimub selle soojuse arvelt. Selline metalli nanoosakesel tekkiv temperatuurigradient võimaldab kehtvat süsiniku väljasadestumist.³



Joonis 2.6.1.1 Süsiniknanotorude kasvu mehhanismid a) nanoosake surutakse üles b) nanoosake jääb substraadi külge³

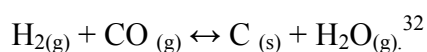
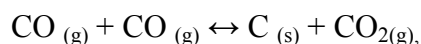
Süsiniknanotorude kasv võib toimuda n.ö juure pealt, mis tähendab, et katalüsaatori osake on kinni kasvatusalusel ning arvesse tuleb võtta toetuspinna ja osakese omavahelisi interaktsioone. Kui aga alusmaterjali ja nanoosakese vahelised jõud on nõrgad, lükkab kasvav nanotoru katalüsaatori nanoosakest aluspinnast kõrgemale.²⁷ Enamik siiani kirja pandud kasvumudelitest käivad CVD meetodi kohta. Suurem osa neist keskendub katalüsaatoriga toimuvatele protsessidele, difusioonile ja kasvukeskmete tekkele, kuid neis ei kajastu kõik protsessid, mis on süsiniknanotorude moodustumisel olulised. S.Naha ja I.K.Puri on oma töös sidunud nanotorude kasvu süsiniku aatomite arvuga katalüsaatori osakesel.²⁸

Süsiniknanotoru kasv algab kohe, kui süsivesinik laguneb, kuid osa sadestunud süsinikku moodustab katalüsaatori osakesele kihi, mis vähendab tema eluiga. Nanotoru kasv peatub, kui metalli nanoosake on täielikult süsinikukihiga kaetud.²⁹ VIII grupi metallide ja nende sulamite nanoosakesed käituvad süsinikku sisaldavate gaaside dekompositsiooni ajal kasvukeskmetena.³⁰

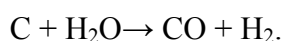
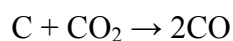


Joonis 2.6.1.2 "bottom up" ja "top down" kasvumudelid ³¹

Nasibulin et al ³² püüdsid oma töös kirjeldada CNT kasvu raua nanoosakestele ning leidsid, et vesinik on oluline süsiniknanotorude kasvuks, kui reaktorist puudus vesinik ei kasvanud ühtegi CNT-d. Leiti, et vesinik kaitseb katalüsaatori osakest oksüdeerumise eest, lisaks sellele varustab vesinik protsessi süsiniku aatomitega vingugaasi lagunemise protsessist.

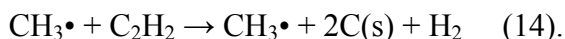
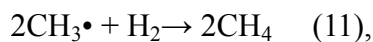
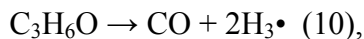
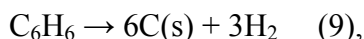
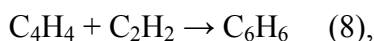
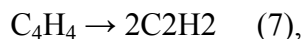
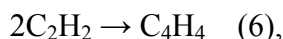
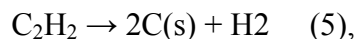
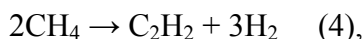
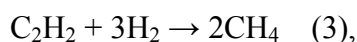
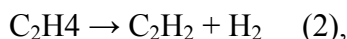
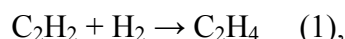


Katalüsaatori eluea pikendamiseks kasutatakse süsiniknanotorude sünteesil hapnikku sisaldavaid lisandeid, söövitusaineid, mis takistavad amorfse süsiniku teket katalüsaatori osakesele. Levinumad söövitusained on vesi ja süsihappegaas. CO₂ kasutamine on lihtsam ja mugavam, kuna see ei kondenseeru toatemperatuuril reaktori seintele ning gaasi voogu on oluliselt lihtsam kontrollida.³³ Huang et al. ³³ on uurinud CO₂ mõju süsiniknanotorude metsa kasvule, et tõhustada sünteesi. Katsetulemused näitasid, et ilma CO₂ lisamiseta sünteesile, on nanotorude vahel palju amorfset süsinikku ning CNT-sid on raske selgelt eristada. Süsihappegaasi kontsentratsiooni tõstmine kaotas amorfse süsiniku peaaegu täielikult. Süsihappegaas reageerib vesinikuga, nii tekib vesi, mis stimuleerib nanotorude kasvu. Liigne süsihappegaas võib olla ka oksüdeerija ning reageerida ladestunud süsinikuga, tekitades süsiniknanotorudele defekte. Li et al.³⁴ järgi toimub amorfse süsiniku eemaldamine järgmiste reaktsioonide järgi:



Lisaks võib süsihappegaas interakteeruda MgO aluspinnaga ning vähendada selle osakese suurst, mis suurendab katalüsaatori eripindala ning see omakorda tõstab süsiniknanotorude saagikust, puhtust ja eripindala.³⁴

Süsiniku allikana kasutatakse süsiniknanotorude sünteesil süsinikku sisaldavaid gaase. Enim kasutatavad süsiniku allikad nanotorude sünteesil on atsetüleen, etüleen, vingugaas ja metaan.¹¹ Buchholtz et al.³⁵ mudeli alusel on atsetüleeni pürolüüsi põhilised protsessid järmised (C(s) tähistab tahket süsinikku):



Pürolüüsi tulemusena tekib ka muid süsinikku sisaldavaid ühendeid, mis võivad süsiniknanotorude sünteesil süsiniku allikaks olla, kuid on ka saaduseid, mis tekitavad katalüsaatori mürgistumist ning amorfse süsiniku teket.

2.6.2. Katalüsaator

Tänapäeval on selge, et süsiniku nanostruktuuride kasvu mõjutavad oluliselt katalüsaatori koostis, kuju, osakese suurus ja ka süsiniku allikas.³⁶ CVD meetodil kasutatakse süsivesinike gaase süsiniku allikana ning metallide nanoosakesi CNT kasvu “seemneteks”.¹⁸ Katalüsaatorid koosnevad laias laastus kahest osast: esimese rea siirdemetallide

nanoosakestest ning alusmaterjalist, milleks on mõni n.ö „inertne“ materjal. Enim on kasutust leidnud raua, nikli ja koobalti nanoosakesed ning alusmaterjalidena kasutatakse sageli dialumiinium trioksiidi, ränidioksiidi ja vahel ka magneesiumoksiidi. Kasvatusaluseks on peale metalloksiidide sobilikud ka tseoliit, savi ja grafiit.³⁷ Siirdemetallide omadustest on süsiniknanotorude kasvuks olulisimad võime katalüütiliselt lagundada süsinikku sisaldavaid molekule ning lahustada süsinikku.²⁷ Mitmetes töödes on leidnud tõestus väide, et nanotorude diameeter on otseselt sõltuv metalli nanoosakeste suurusest.²⁷

Esconjauregui et al. on viinud läbi töö uurimaks, miks osad metallid katalüüsivad nanotorude kasvu.³⁸ Nende tulemused näitasid, et katalüsaatoriteks enim kasutatavad metallid Fe, Ni ja Co moodustavad sünteesi alguses süsinikuga kokkupuutel karbiide, millest edaspidise süsiniku allika juurdevoolu ajal saab alguse CNT kasv. Järelikult saavad katalüsaatorina toimida vaid metallid, millel on d- orbitaalil vabu kohti. Esconjauregui et al. on kirja pannud kolm võimalikku stsenaariumi süsiniknanotorude kasvuks. Esiteks metallid, millel on d- orbitaalil üksikud vabad kohad, lahustavad oma pinnal süsinikku, mis on vabanenud süsiniku allika lagunemisel kokkupuutel metalli nanoosakesega. Esmase süsiniku ladestumise tulemusena moodustub metastabiilne metallkarbiid, mille pind takistab edasist süsiniku lahustumist ning laguneb juba lahustunud ja karbiidi peale sadestunud süsiniku interaktsiooni toimele. Nanoosakese peale tekib grafeeni kiht, mis märgibki nanostruktuuri kasvu algust. Kui metalli d- orbitaalil on palju vabu kohti, moodustub süsiniku lahusutmisel nanoosakese pinnal stabiilne metallkarbiid. Süsinikku sadestub pinnale juurde ning hakkab moodustuma nanotoru. Sellised karbiidid on katalüsaatorid ainult juhul, kui nad on võimelised lagundama süsiniku allikat. Metallid, mille d- orbitaalid on elektrone täis, on kehvad kasvukeskmed. Neis ei ole võimalik süsiniku lahustumine ning seetõttu ei saa toimuda ka süsiniku sadestumist ega nanotorude kasvu. Vaid väga väikese osakese puhul (~1nm) võib suure pinnaefekti tõttu toimuda süsiniku sadestumine ning osake hakkab käituma katalüsaatorina. Katalüsaatoriosakeste aglomereerumise takistamiseks kasutatakse erinevatest metalli liikidest koosnevaid katalüsaatoreid.⁸

Katalüsaatorid käituvad erinevatel alusmaterjalidel erinevalt. Üldiselt kasutatakse CVD meetodi puhul substraadina alumiiniumoksiidi, kvartsi, räni, ränidioksiidi, ränikarbiidi, tseoliiti, kaltsiumkarbonaati, magneesiumoksiidi jne. Metall- substraadi interaktsiooni tuleks suhtuda väga tähelepanelikult, keemiliste ühendite tekkimine metalli ja alusmaterjali vahel takistab katalüüsi. Samuti mõjutavad süsiniknanotorude kvaliteeti ja saagikust kandematerjali struktuur ja tekstuur.³

2.6.3. Katalüsaatori valmistamismeetodid

CNT-de kasvu mõjutab oluliselt ka katalüsaatori valmistamise meetod. Enam levinud on neli katalüsaatori valmistamise meetodit: Immutamise meetod, sadestamise meetod, leegiga töötlemise meetod ning sool- geel meetod. On selge, et katalüsaatori osakese suur pindala mõjutab nanotorude saagikust positiivselt.³⁹ CNT-de kasvuks peab katalüsaator olema alusmaterjali peal osakestena, ühtlase õhukese kile peale nanotorusid kasvama ei hakka.¹²

2.6.3.1. Immutamise meetod

Lihtsaim viis millegi sadestamiseks on immutamine. See hõlmab vajalike soolade lahustamist ning seejärel alusmaterjaliga kokku viimist. Kasvatusalus uputatakse katalüütiliselt aktiivsete metalli nitraatide lahusesse, kus lahustiks on enamasti vesi või mõni orgaaniline lahusti. Lahusti aurustatakse ning järgneb termiline lagundamine, et vabaneda nitraadi ühenditest.⁴⁰ Enamasti on kasutatavateks sooladeks metallide atsetaadid või nitraadid.²² Kuivamise ajal toimub materjali poorides soola osakeste kristalliseerumine. Kui kuivatamist ei ole läbi viidud piisavalt korralikult, võib juhtuda, et katalüsaatori osakesed jaotuvad alusmaterjali pinnale ebaühtlaselt. Seetõttu on oluline, et kuivamine toimuks piisavalt aeglaselt, et sadenemine oleks ühtlane. Kaltsineerimine on antud meetodi viimane protsess. Kõrgel temperatuuril kuumutamise käigus saab prekursori soolast oksiid või metall ning osakeste jaotumine peatub.⁷

2.6.3.2. Sadestamise meetod

Metallisoolade või metall- orgaaniliste prekursorite sadestamine alusmaterjalile. Sadestamisele järgnevad kuivatamine, kuumutamine ja jahvatamine. Pärast kuumutamist on katalüsaatori osake oksiidi vormis. Katalüsaatori pulber asetatakse alusel sünteesireaktorisse, mis kuumutatakse õige sünteesitemperatuurini inertgaasi keskkonnas. Vesinikku kasutatakse, et kuumutamise käigus redutseerida katalüsaator metallilisse vormi.²⁷ Sadestamise meetodi eesmärgiks on reaktsioon, kus metalli soola lahus reageerides alusmaterjaliga annab metalli

hüdrokksiidi või karbonaadi kasvatusalusel. Süsiniknanotorude kasvu tihedust kontrollitakse katalüsaatorilahuse kontsentratsiooniga, mis jääb vahemikku 1 – 500 mM.²²

2.6.3.3. Iseenesliku süttimise meetod

Leegiga töötlemist kasutatakse, et saada hästi disperseeritud pulbrilisi materjale. Antud meetodi rakendamisel toimub väga järsk eksotermiline keemiline redoksreaktsioon, mille tulemusena saadud pulber koosneb väikestest nanoosakestest.⁴ Kõigepealt segatakse toatemperatuuril kokku metallide soolad ja lahusti. Levinud lahusti on destilleeritud vesi, kuid kasutatakse ka etanooli ja muid orgaanilisi lahusteid. Süttimist tekitavate lisanditena kasutatakse mitmesugusied orgaanilisi ühendeid nagu sidrunhape, polüetüleen glükool (PEG), sorbitool, viinhape ja etüleendiamiintetraatsetaat (EDTA).⁶ Piisava segamise või madalal temperatuuril kuumutamise tulemusena muutub lahus vastavalt geeliks või vahuks. Viimane etapp on geeli või vahu põlemine eelkuumutatud ahjus 500°-700° C juures õhu keskkonnas 5-15 minutit.⁴¹ Põletamise meetodi eeliseks on lihtsus ja konstantne lähteainete metalliaatomite ja lõpp-produkti metalloksiidide suhe.⁴²

2.6.3.4. Sool-geel meetod

Sool- geel protsess on geeli moodustumine aineosakeste agregeerumise tõttu soolis. Selle meetodi mõned eelised on metallide kõrge disperseeritavus, kõrge poorsus ning termiline stabiilsus. Sool- geeli protsessis saadava materjali omadusi mõjutavad mitmed parameetrid: prekursori tüüp, temperatuur, lahusti, vee sisaldus, prekursori kontsentratsioon jt.⁴³ Sool- geel meetodil katalüsaatori valmistamine hõlmab sobivatest lähteainetest lahuse valmistamist, mis seejärel aeglaselt segades geeliks muutub. Geel kuivatatakse, et lahusti täielikult eemaldada ning pulbrilise katalüsaatori saamiseks kuumutatakse umbes 500 °C juures.⁴⁴

3. Eksperimentaalne osa

3.1. Kasutatava katalüsaatori valmistamine

Sünteesis kasutatav pulbriline katalüsaator valmistati magneesiumi, nikli ja molübdeeni sooladest iseenesliku süttimise meetodil sarnaselt Li et al. tööle.⁴⁵ Esiteks lahustati 0,23 g magneesiumnitraat heksahüdraati ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,13 g 98% puhtusastmega nikkel atsetaat tetrahüdraati ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ja 74 mg ammonium molübdaat tetrahüdraati ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1,66 ml destilleeritud vees, süttimise stimuleerimiseks kasutati lisandina sorbitooli. Järgnes lahuse kuivatamine õhu keskkonnas pliidil 70 °C juures 45 minuti jooksul, lahusti aurustumise järel muutus lahus geeljaks vahuks. Viimase etapina viidi läbi katalüsaatori vahu pürolüüs. Katalüsaatori vaht asetati kuumakindla alusega 700 °C-ni eelkuumutatud ahju, kus seda hoiti 15 minutit. Ahjus toimus vahu iseeneslik süttimine, tänu sorbitooli lisandile lahuses. Pürolüüsi käigus moodustus käsnja struktuuriga, õhukestest lehekestest koosnev katalüsaator. Pürolüüs on üks olulisemaid protsesse katalüsaatori valmistamisel, see määrab katalüsaatori osakeste suuruse ja struktuuri.

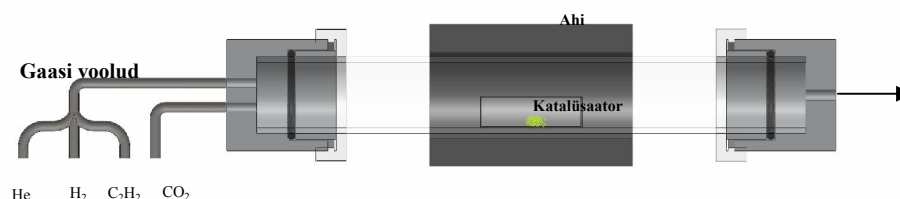
Pürolüüsi käigus tekib MgO, mis täidab kasvatusaluse rolli ning nanotorud hakkavad sünteesi käigus moodustuma Ni nanoosakeste peale, mis vabanevad MgO pinnal NiO redutseerimisel.

Molübdeeni sisaldumine antud katalüsaatoris on oluline. Curtarolo et al.⁴⁶ kirjeldavad Mo mõju süsinikanotorude sünteesile. Kuumutamise käigus Mo oksüdeerub ning moodustuvad molübdeeni oksüdeeritud osakesed ning nikkel molübdaat (NiMoO_4) ja nikkel oksiid.⁸ Mo kuulub metallide hulka, mis juba madala süsiniku kontsentratsiooni juures ja madalatel temperatuuridel moodustavad karbiide. Karbiidi moodustumine tõstab katalüsaatori osakese aktiivsust ning selle tulemusena vabaneb siirdemetalli osakesi.⁴⁶

3.2. Sünteesireaktor

Sünteesimeetodina kasutati keemilist sadestamist aurufaasis. See on suurte koguste süsinikanotorude tootmise jaoks kõige levinum ja optimaalsem viis.³ Sünteesireaktor koosneb kvartstorust läbimõõduga 6 cm, mida keskkohast ümbritseb toruahi. Ahi on ühendatud temperatuurikontrolleriga, võimaldamaks temperatuuri hoidmist ja reguleerimist.

Sünteesireaktoriga on ühendatud vaakumpump, enne sünteesi algust pumbatakse süsteem õhust tühjaks, et sünteesil ei osaleks soovimatuid gaase. Kvartstoru on võimalik ühelt poolt avada, sealt sisestatakse kvartsalusel paiknev katalüsaator. Kvartsalus on ühest otsast lahtine, et oleks võimalik jälgida süsiniknanotorude kasvu. Reaktori teine ots on ühendatud kahe gaasi ahelaga. Ühest ahelast sisestatakse süsteemi kandegaas heelium, redutseerija vesinik ning süsinikuallikas atsetüleen, teine ahel on söövitusaine, süsihappegaasi, reguleerimiseks. Gaaside voogusid kontrollitakse rotametriga ühendatud nõelkraanide abil, mis on paigutatud iga gaasi tee. Süsihappegaasi ahelale on monteeritud kaks nõelkraani, näidu stabiilsuse ja väiksemate gaasivoogude saavutamiseks. Kvartstoru kinnisel otsal on pisike kvartsaken, mis võimaldab süsiniknanotorude sünteesi jälgimist reaajas. Kasvu jälgimiseks on kvartsakna ette paigutatud veebikaamera koos objektiiviga, mille abil saab süsiniknanotorude sünteesi jälgida.



Joonis 3.2.1 Katseseadme skeem



1. Kaamera
2. Kvartstoru
3. Ahi
4. Ventilaator
5. Rotameetid
6. Gaaside väljavool ja vaakumpump (pildilt väljas)

Joonis 3.2.2 Foto katseseadmest

3.3. Süsiniknanotorude süntees

Süsiniknanotorude süntees viidi läbi eelpool kirjeldatud reaktoris. Sünteesi esimene samm oli kvartsalusel katalüsaatori asetamine õhukindlalt sulgetavasse kvartstorusse. Katalüsaatori kaaluti koos kvartsalusega enne igat sünteesi. Seejärel pumbati süsteem vaakumisse, mille suurusjärk on 10^{-1} atm. Piisavalt hea vaakumi saavutamisel seisati pump ning alustati süsteemi täitmist heeliumiga. Pärast reaktori täitmist heeliumiga lülitati sisse ahi ning toimus süsteemi kuumutamine sünteesitemperatuurini. Leidsime, et antud töö jaoks valmistatud katalüsaatori puhul on optimaalseim sünteesitemperatuur ootamatult madal, tavalise 750 °C asemel 500 °C. Sobiva temperatuuri saavutamisel avati teiste sünteesiks vajalike gaaside vood.

Teisena, pärast inertgaasiga täitmist, avati H₂ kraan. Vesinikku kasutatakse katalüsaatori redutseerimiseks. Katsete käigus selgus, et sünteesi saagikus kasvab, kui enne süsiniku allika süsteemi lisamist katalüsaatorit redutseerida 3 minutit. Seega avati süsiniku allika, atsetüleen, kraan kolm minutit pärast ahju soovitud temperatuurile jõudmist, kui vesiniku kraan oli juba avatud. Süsiniknanotorude sünteesil kasutati ka söövitusainet, süsihappegaasi. Süsihappegaasi kraan avati üheaegselt atsetüleen kraaniga.

CNT kasvuaja väljaselgitamiseks tehti kontrollsüntees, mille käiku jälgiti reaktori otsast läbi kvartsakna kaameraga. Sünteesi kulg salvestati programmiga Multi webcam video recorder, et hiljem oleks võimalik analüüsida nanotorude kasvu ajas. Kuna pärast 25ndat sünteesiminutit polnud näha selgelt märgatavat kasvu, määrati sünteesi ajaks 25 minutit. Kasvuaja lõppedes sulgeti kõigi gaaside vood, peale heeliumi. Süsteemi läbis heeliumi voog kuni ahi jahtus vähemalt temperatuurini 280 °C. Ahju kiiremaks jahtumiseks lülitati sisse sünteesireaktori külge monteeritud ventilaator. Pärast jahtumist asetati reaktorist võetud kasvanud nanotorud kinnisesse anumasse, et vältida CNT-de lendumist. Saagis kaaluti ning arvutati kasvanud nanotorude ja katalüsaatori masside suhe. Sünteesi tulemust hinnati ka skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) piltide põhjal. SEM-iga vaatamiseks kleebiti väikene hulk sünteesitud süsiniknanotorusid kahepoolse juhtiva süsiniku teibiga alumiiniumist alusele.

4. Tulemused

4.1. Temperatuuri mõju

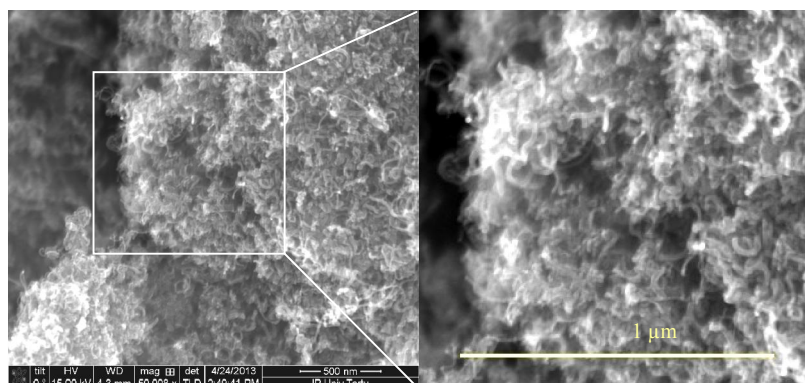
Süsiniknanotorude sünteesiks kasutatavate temperatuuride vahemik on lai ning varieerub olenevalt sünteesimeetodist ja katalüsaatori koostisest. Lee et al. töö, milles nad käsitlesid temperatuuri mõju CVD meetodil süsiniknanotorude kasvule, näitas, et temperatuuri abil on võimalik kontrollida süsiniknanotorude kasvukiirust, diameetrit, tihedust ja kristalsust.²⁴ Kõrgetel temperatuuridel on nanotorude kasv kiire, kuid katalüsaatori eluiga lühike, kuna süsiniku sadestumine on kiire ning katalüsaatori osake deaktiveerub. Madalamtel temperatuuridel pole katalüsaatori osakese kapseldumine nii suur probleem.⁸

Temperatuuri mõju uurimiseks kasutatud katalüsaatorile selgitati välja ahju temperatuurigradiend. Selleks kuumutati ahi 750 °C-ni ning pandi kirja iga sentimeetri järel termopaariga mõõdetud temperatuur.

650 °C juures tehtud sünteesi tulemused näitasid, et see on süsiniknanotorude kasvuks antuf katalüsaatorist liiga kõrge temperatuur. Välja selgitamiseks temperatuurigradiendi mõju nanotorude kasvule asetati kvartsalusele (pikkusega 7 cm) viis väikest katalüsaatori hunnikut (~0.02mg) sentimeetriste vahemaadega. Gradiendi uurimiseks kuumutati ahi 650 °C- ni ning eeldati, et temperatuuride jaotus toimub analoogselt varem mõõdetule. Sellist temperatuuri kasutasid Li, et al. (2005)⁷ oma töös sarnasest katalüsaatorist süsiniknanotorude kasvatamiseks. Kvartsalus koos katalüsaatoriga asetati ahju ning paigutati nii, et hunnikud oleksid vastavalt temperatuuride tsoonides: 395 °C, 475 °C, 526 °C, 575 °C ja 602 °C. Kõrgema temperatuuri tsooni ei asetatud katalüsaatorit, sest varasema 650 kraadi juures tehtud sünteesil kasvanud nanotorude hulk oli väike. Ülejäänud sünteesiparameetrid olid järgnevad: heeliumi voog oli 350 ml/min, H₂ 192 ml/min ning C₂H₂ 12 ml/min. Antud sünteesil söövitusainet ei kasutatud. Süntees toimus 25 minutit. Pärast sünteesi lõppu ning ahju jahtumist valmistati ette proovid skaneeriva elektronmikroskoobi jaoks.

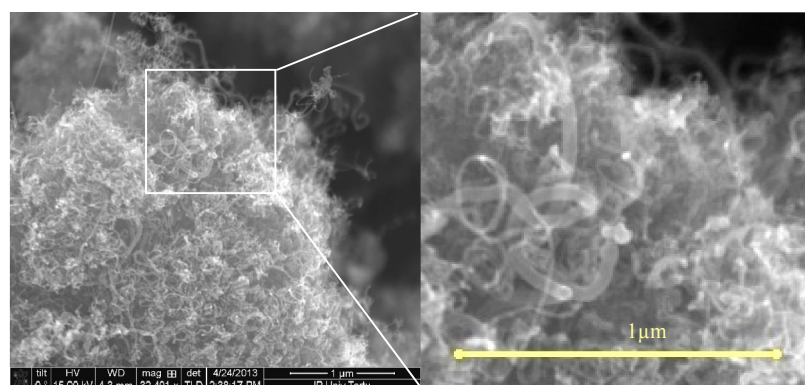
Kõrgel temperatuuril sünteesitud nanotorude puhul (vt joonis 4.1.1) on näha lühikesi ja võrdlemisi paks nanotorusid ja fiibreid, mille diameetrid jäävad hinnanguliselt vahmikku 10 – 20 nm. Kõrgel temperatuuril on katalüsaator aktiivsem ning süsinik ladestub kiiresti katalüsaatori pinnale, seetõttu moodustub palju lühikesi nanotorusid. Süsiniknanotorude suure

pindala tõttu ladestub osa süsinikku ka nende pinnale tahma või amorfse süsinikuna, mistõttu paistavad lühikesed CNT-d võrdlemisi suure läbimõõduga.



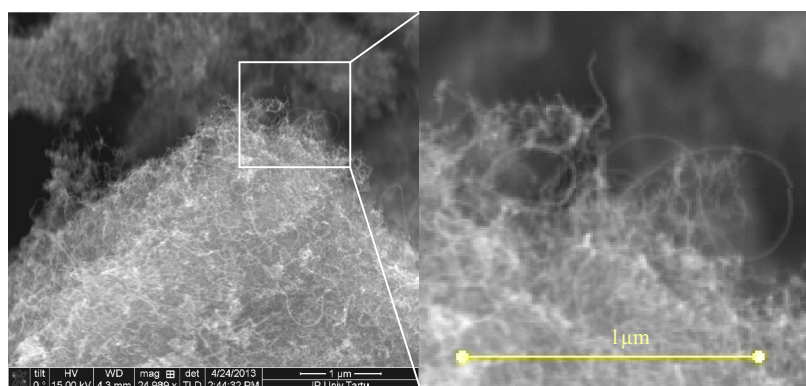
Joonis 4.1.1 CNT süntees 600°C

Veidi madalamal temperatuuril, umbes 575°C juures, on tulemus parem, väikese diameetriga süsiniknanotorude osakaal ning nanotorude pikkus on kasvanud, kuid kohati on väga suure diameetriga CNT-sid. Üldiselt jäävad selle sünteesitemperatuuri korral nanotorude diameetrid vahmikku 10 – 40 nm.

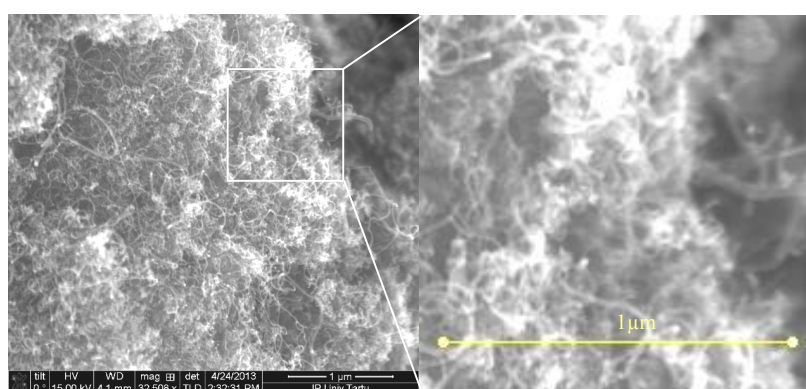


Joonis 4.1.2 CNT süntees 575 °C

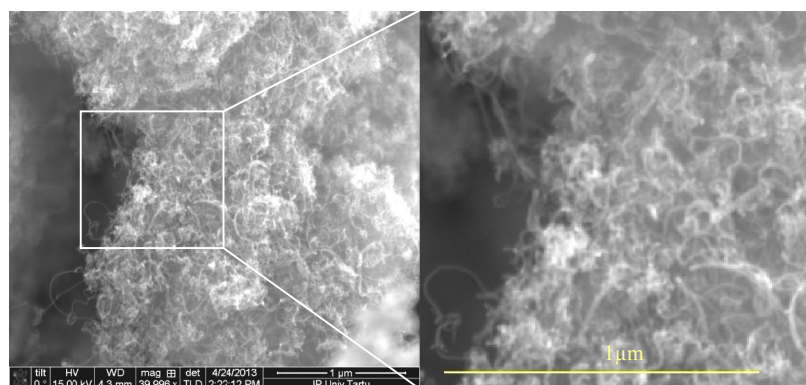
526 °C juures sünteesitud süsiniknanotorude diameetrid jäävad hinnanguliselt vahemikku 6– 15 nm, palju on näha väikese diameetriga torusid (vt. joonis 4.1.3). Edaspidise temperatuuri languse korral hakkab süsiniknanotorude kvaliteet halvenema. Sünteesi, mis viidi läbi 474°C juures, tulemuse pildilt (joonis 4.1.4) paistavad silma samuti üsna peenikesed süsiniknanotorud, kuid lähemal vaatlemisel võib täheldada, et lisaks 10 nm lähedase diameetriga nanotorudele leidub ka üsna suur kogus paksemaid torusid. Kui sünteesitemperatuuri veel alandada, siis nanotorude diameeter kasvab veelgi ning süsiniknanotorude vahele tekib järjest enam tahma ja teisi süsiniku vorme.



Joonis 4.1.3 CNT süntees 526 °C



Joonis 4.1.4 CNT süntees 474 °C



Joonis 4.1.5 CNT süntees 395°C

Kõige madalama katsetatud sünteesitemperatuuri puhul näitab umbkaudne diameetrite mõõtmine isegi ligi 40 nm läbimõõduga torusid ja fiibreid. Väga madala sünteesitemperatuuri puhul on katalüsaatori aktiivsus madal, mistõttu ei ole süsiniknanotorude kasv nii suurehulgaline ning nanotorude vahele on ladestunud palju süsiniku tahma. Lisaks SEM-i piltide ning torude ja katalüsaatori masside suhte analüüsimisele saadi informatsiooni sünteesi

tulemuste kohta ka kasvanud nanotorude hulga välimusest sünteesijärgselt. Enne sünteesi pandi kvartsalusele viis ligikaudu võrdset katalüsaatori kogust. Ahjust välja võetud kvartsalusel oli näha, et kõige madalama temperatuuri tsoonis olnud katalüsaatori peale oli küll torusid kasvanud, kuid need ei olnud süsiniknanotorudele iseloomulikke tumedat, musta, värvi, vaid pigem hallikad, mis viitab nanotorude oksüdeeritusele.

Pärast sünteesi oli alates 500°C juures kasvanud torude kuhi silmaga nähtavalt suurem kõrval asetsevatest kuhjadest. Kõrgema temperatuuri (650°C) juures tehtud sünteeside puhul oli näha, et süsiniknanotorude saagikus ja kvaliteet on kehvad, süsiniknanotorude ja algse katalüsaatori koguse masside suhe oli umbes 5. 500°C sünteesitemperatuuri korral oli masside suhe oluliselt kõrgem, 10 – 15.

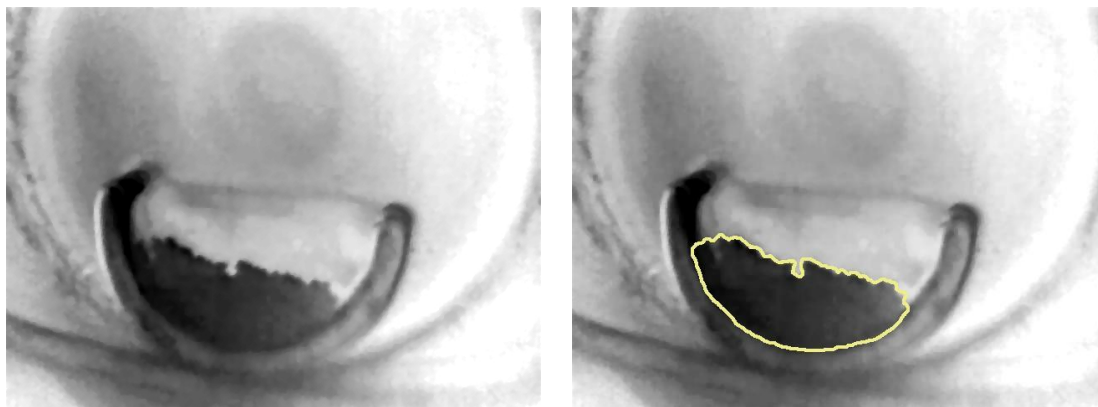
4.2. Süsihappegaasi mõju sünteesile

Süsiniknanotorude sünteesil kasutati söövitusainena süsihappegaasi. CO₂ mõju CNT-de kasvule uuriti kolme erineva atsetüleeniprotsendi juures: 1%, 2% ja 4%. Iga atsetüleeniprotsendi kohta tehti kolm sünteesi erineva süsihappegaasi sisaldusega: ilma CO₂-ta, 0.3% CO₂ sisaldusega ja 0.5% CO₂ sisaldusega. Kõigi sünteeside käik salvestati kaameraga läbi sünteesireaktori otsas oleva kvartsakna. Hiljem tehti videolt iga kahe minuti järel kaadri väljavõtte, et hinnata nanotorude kasvu ajas.



Joonis 4.2.1 Väljavõtted süsiniknanotorude sünteesi käigu videost.

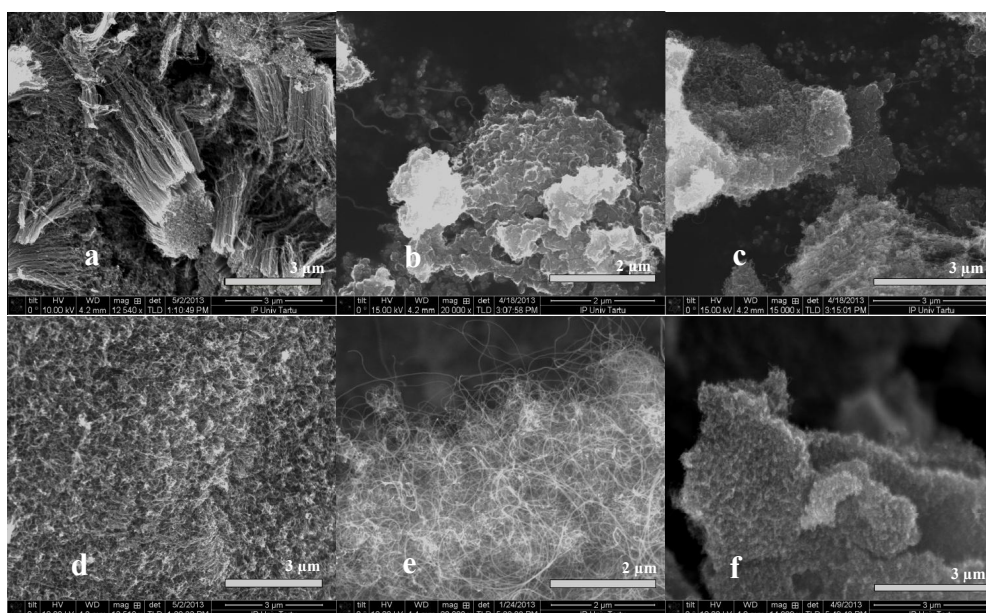
Programmi Digimizer Image Analysis Software abil töödeldi pildid kõigepealt mustvalgeks ja inverteeriti ning seejärel leiti piltidelt katalüsaatorile kasvavate süsiniknanotorude hulga ristlõikepindala.



Joonis 4.2.2 Süsinikanotorude kasvu ristlõike pindala märkimine programmiga Digimizer

Katalüsaatorit oli iga kord veidi erinev kogus, seetõttu arvutati erinevate sünteeside võrdlemiseks süsinikanotorude ristlõike suhteline pindala algse katalüsaatori ristlõike suhtes. Allpool toodud graafikutele on kantud süsinikanotorude hulga suhtelise ristlõike pindala kasvamine ajas.

Kõigi kolme erineva atsetüleenis sisaldusega tehtud katse korral on näha, et 0,5% (14 ml/min CO_2/Ar) süsihappegaasi kiirendab kasvu seiskumist või isegi pärsib kasvu, seega on 14 ml/min liiga suur kogus söövitusainet. Sellise hulga puhul söövitusaine küll takistab amorfse süsiniku teket, kuid reageerib ka juba tekkinud nanotorudega, neid söövitades. Kõige väiksema atsetüleenis protsendi puhul näeme, et CO_2 ei avalda kasvuhulgale silmnähtavat mõju, graafik kulgeb üsna sarnaneselt sünteesile, mis tehti ilma süsihappegaasita. Söövitusaine kasutamisel tuleb arvestada, et süsteemis leidub alati väike kogus veeauru, mis on õhust reaktori seintele kondenseerunud ning sellel on samuti süsinikanotorudele söövitav toime. Seetõttu ei oma süsihappegaasi lisamine väikesel määral eriti suurt mõju. Kõige selgemat mõju on näha 2% (gaasi voog 12 ml/min) atsetüleenis koguse juures. Ilma söövitusaineta on kasvu seiskumine (platoole jõudmine) toimunud suhteliselt kiiresti. Süsinik sadestub suhteliselt kiiresti ning on mürgitanud katalüsaatori. Süsihappegaasi lisamine aitab vabaneda amorfsest süsinikust ning kasv toimub kiiremini ja pikema aja vältel. Ilma söövitusaineta on skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud piltidel nanotorude vahel näha ebamäärase struktuuriga süsinikku (Joonis 4.2.3 a), b) ja c)), kuid 0.3% söövitusainega tehtud sünteesi piltidel (Joonis 4.2.3 d), e), f)) ei paista amorfset süsinikku. Kõige väiksema atsetüleenis kontsentratsiooni puhul pole süsiniku ladestumine nii suurehulgaline, et tekiks amorfset süsinikku, kuid kõrgemate kontsentratsioonide puhul on piltidel selgelt näha erinevus söövitusainega ja ilma söövitusaineta tehtud sünteesi tulemuste vahel.

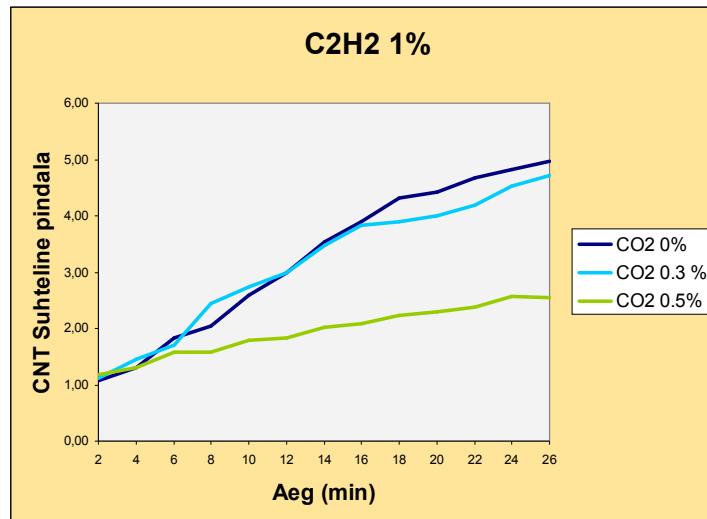


Joonis 4.2.3 Söövitusaine võime eemaldada amorfset süsinikku. SEM-i pildid süsiniknanotorudest, mis on kasvatatud ilma süsihappegaasita **a)**, **b)** ja **c)** vastavalt atsetüleeniprotsentidele 1%, 2% ja 4% ning **d)**, **e)** ja **f)** 0.3% CO₂-ga vastavalt eelnevate C₂H₂ kontsentratsioonidega.

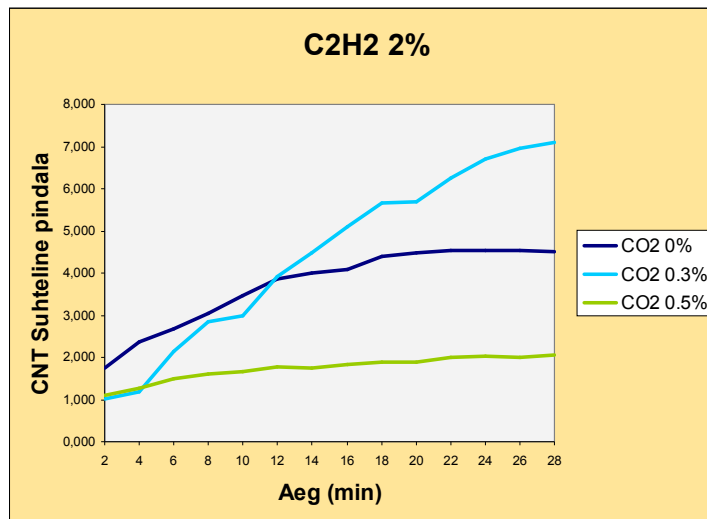
Joonise 4.2.3 pildil b) on näha enamjaolt ebamäärase struktuuriga süsinikku ja üksikuid nanotorusid. Pildil e) näeme aga selgelt süsiniknanotorusid ning amorfset süsinikku ei eristu.

Graafikult 4.2.4, mis kirjeldab 4% (24.5 ml/min) näeme, et söövitusaine kiirendab süsiniknanotorude kasvu sünteesi esimestel minutitel ning graafiku tõus on järsem. Lõpuminutitel pole süsihappegaasi söövitaval toimel enam väga suurt mõju ning kasvu peatumine toimub sarnaselt ilma süsihappegaasita tehtud sünteesile.

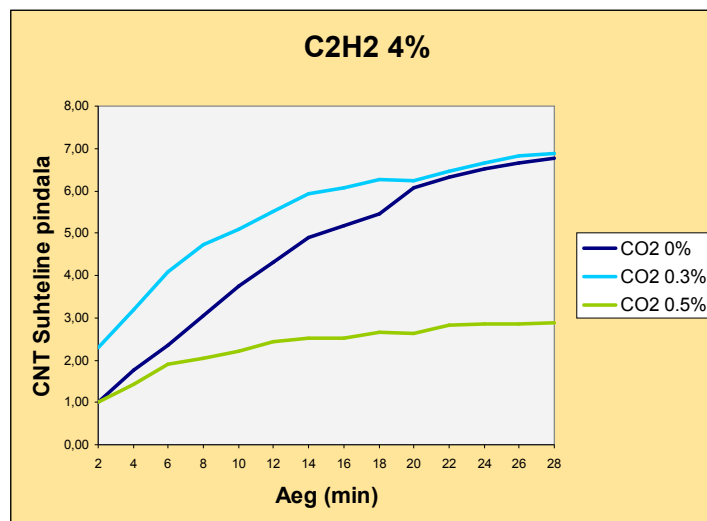
Lisaks süsiniknanotorude kasvu jälgimisele arvutati ka katalüsaatori ning sellest kasvanud nanotorude kaalude suhted. Kõige suurema massisuhte, 39, andis suurima atsetüleen ja süsihappegaasi kontsentratsiooniga tehtud süntees, kuid saadud torud on lühikesed, defektirohked ning nende suhteline kasvupindala on väike. Masside suhte ja kasvu pindala graafiku põhjal võib öelda, et suur osa süsiniku massist on sadestunud tahma või amorfse süsinikuna. SEM-i piltidelt ja kasvuhulga ajas käitumise graafikutelt saadud informatsiooni (vt. joonis 4.2.3 f) ja joonis 4.2.6) põhjal võime aga öelda, et need ei ole optimaalseimad sünteesiparameetrid.



Joonis 4.2.4 Süsiniknanotorude kasvu suhtelise pindala sõltuvus ajast 1% atsetüleenini puhul

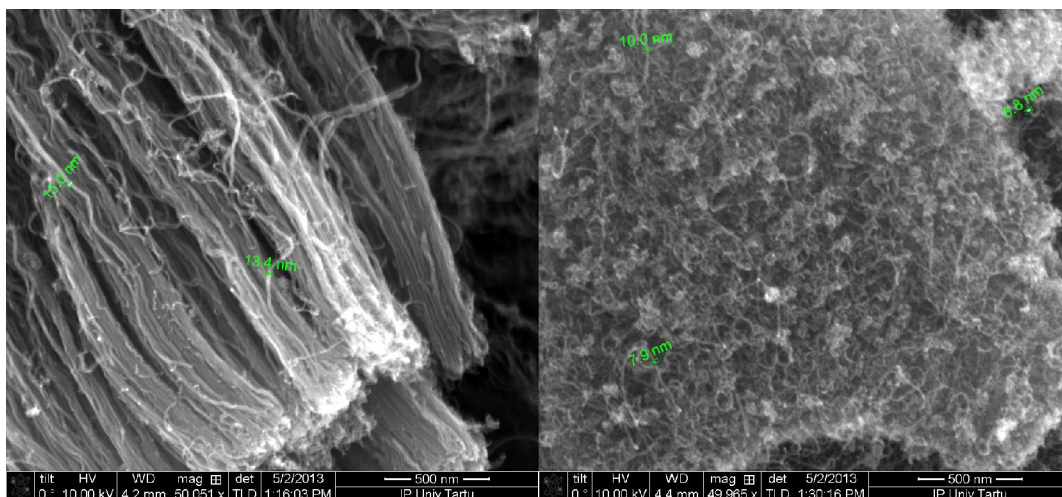


Joonis 4.2.5 Süsiniknanotorude kasvu suhtelise pindala sõltuvus ajast 2% atsetüleenini puhul



Joonis 4.2.6 Süsiniknanotorude kasvu suhtelise pindala sõltuvus ajast 4% atsetüleenini puhul

Lisaks sellele, et süsihappegaas pikendab katalüsaatori eluiga, mõjub see ka süsiniknanotorude diameetrile. Järgnevalt on toodud skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pildid illustreerimaks söövitussaine mõju nanotorude diameetrile. Süsiniknanotorude diameetreid on umbkaudselt hinnatud SEM-i abil. Kuna kasutatav skaneeriv elektronmikroskoop on kalibreerimata, siis ei ole pikkuse mõõtmised eriti täpsed, kuid võimaldavad siiski umbmääraselt hinnata ja võrrelda sünteeside tulemusi.



Joonis 4.2.7 CO₂ mõju süsiniknanotorude kasvule. Vasakul süntees ilma süsihappegaasita, paremal CO₂/Ar voog 14 ml/min.

Jooniselt 4.2.7 näeme, et süsihappegaasi mõjul on süsiniknanotorude diameetrid vähenenud, sünteesil ilma söövitussaineta on diameetrid 15 nm lähedased, kuid CO₂ mõjutustega kasvu tulemusena on torude diameetrid 10 nm või sellest väiksemad. Samad pildid illustreerivad ka liigse söövitussaine negatiivset mõju. Graafikute 4.2.4 – 4.2.6 põhjal on selge, et 14 ml/min on süsiniknanotorude sünteesile meie süsteemis liiga suur hulk söövitussainet. Liigne kogus söövitussainet tekitab nanotorudele defekte ning nende kasv pole enam nii selgelt orienteeritud ja CNT-d on krussis ja omavahel põimunud (vt Joonis 4.2.7).

5. Kokkuvõte ja järeldused

5.1. Kokkuvõte

Käesolevas töös anti kirjanduse põhjal ülevaade süsiniku erinevatest struktuuridest, süsiniknanotorude avastamisest, struktuurist, omadustest, rakendusalaadest ja sünteesimeetoditest. Kirjeldati süsiniknanotoru kasvumudelit ning söövitusainete mõju süsiniknanotorud kasvul. Esitati ka lühikokkuvõte kirjanduses leiduvatest eksperimentaalsetest töödest temperatuuri mõju välja selgitamise kohta. Kirjanduse põhjal kirjeldati üksikasjalikumalt ka katalüsaatori valmistamismeetodeid ning anti ülevaade katalüsaatori nanoosakestest ning kasvatusmeetoditest.

Süsiniknanotorudele on tänapäeval leitud väga palju kasutusalasid, nende laialdane tootmine võimaldab kasutusalaade arendamist ning täiustamist. Käesolevas töö eesmärgiks oli välja töötada meetod süsiniknanotorude madalatemperatuuriliseks sünteesimiseks CVD meetodil.

Töö eesmärk täideti planeeritud mahus. Bakalaureusetöö käigus töötati välja süsiniknanotorude sünteesimise meetod varem tehtud töödega võrreldes madalamal temperatuuril. Kasutades niklit ja molübdeeni sisaldavat katalüsaatorit. Kasvatusaluse rolli täitis katalüsaatoris MgO. Temperatuuri ja süsihappegaasi mõju süsiniknanotrude sünteesile hinnati SEM-i piltide ning kasvudünaamika alusel. Leiti, et kasutatud katalüsaatori jaoks on optimaalne sünteesitemperatuur 500°C läheuses ning et süsihappegaas aitab vähendada süsiniknanotorude diameetrit. Katsest esile tulnud süsihappegaasi mõju on kooskõlas varsemate tööde tulemustega.

5.2. Järeldused

Välja töötatud süsiniknanotorude sünteesi metoodika võimaldab eelkõige energiasäästlikumat nanotorude tootmist.

- Leiti et antud töös kasutatud katalüsaatorile on võimalik kasvatada heade omadustega süsiniknanotorusid varasemast (750°C) 250 °C kraadi võrra madalama, 500°C, temperatuuri juures.

- Katseseeria läbiviimisel selgus, et katalüsaatori redutseerimine vesinikuga 3 minuti jooksul enne sünteesi algust tõstab saadavate süsiniknanotorude saagikust kuni 1,5 korda.
- Eksperimendid näitasid, et süsihappegaasi sisaldus toitegaasides aitab parandada süsiniknanotorude omadusi (vähendab diameetrit, eemaldab amorfset süsinikku). Selgus, et optimaalne süsihappegaasi kogus on 0,3 % kogu gaasi voost.
- Lisaks sellele, et süsihappegaas pikendab katalüsaatori eluiga aitab süsihappegaas vähendada süsiniknanotorude diameetrit.

Töö jätkamisel tuleks keskenduda madalatemperatuurilise sünteesi välja töötamisele rohkemakomponendiliste katalüsaatorite jaoks, püüdes tõsta süsiniknanotorude kvaliteeti (pikkus, defektide vähendamine). See looks eeldused kõige kaasaegsemate meetodite omandamiseks

nanotorude kasutamisel tuleviku elektroonikas.^{47–49}

Autor soovib tänada oma juhendajat Jevgeni Šulgat tema abivalmiduse eest ning Ants Lõhmust kasulike näpunäidete ja märkuste eest vormistamisel. Samuti soovib autor tänada Eesti Nanotehnoloogiate Arendamise Keskust laboriseadmete kasutamise võimaldamise eest.

6. Summary in English

Lowering the synthesis temperature of CNTs using a Ni consisting catalyst

by Kadi Kulasalu

Carbon nanotubes are a promising material because of their unique mechanical, electrical and optical properties. Nowadays there are many applications for carbon nanotubes. The large- scale manufacturing of CNTs enables developing and improving of possible CNT applications. Although, carbon nanotubes have been studied thoroughly since their discovery, there are still several complications regarding their fabrication.

The aim of this research was to develop a method for low temperature synthesis of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition from a catalyst consisting Ni and Mo, for large scale manufacturing of CNTs. To achieve this goal, multiple synthesis were carried out to study the effect of temperature on the synthesis of carbon nanotubes. Also, series of experiments were carried out to investigate the effect of an etching agent, carbon dioxide, on the synthesis of CNTs. Information about the syhntesis results was acquired from the analysis of SEM images and the growth dynamics of carbon nanotubes. The growth dynamics was captured by a camera and after photo processing graphs showing the growth dynamics of carbon nanotubes were made. The synthesis temperature was successfully lowered to 500°C and the optimal amount of CO₂ was found to be 0,3% of all synthesis gases.

In the synopsis of this paper an overview of different structures of carbon, the discovery of carbon nanotubes, their applications, properties and synthesis methods are given. In addition a brief summary of the experimental results found in literature on the effect of temperature on the synthesis of CNTs is given. Catalyst preparation methods and models of carbon nanotube formation based on literature were handled. In conclusion, a successful method for low temperature CNT synthesis was developed, using a MgO/Ni/Mo catalyst prepared by gel combustion method.

Kasutatud kirjandus

1. Bhutta, Z. & Nanotubes, C. Introduction. *Graefe's archive for clinical and experimental ophthalmology = Albrecht von Graefes Archiv für klinische und experimentelle Ophthalmologie* 43–112 (2013).
2. Komarov, F. F., Mironov, A. M. & Introduction, I. Carbon Nanotubes : Present and Future. **3**, 411–429 (2004).
3. Kumar, M. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. (1999).
4. Magrez, A., Seo, J. W., Smajda, R., Mionić, M. & Forró, L. Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth. *Materials* **3**, 4871–4891 (2010).
5. Flahaut, E., Peigney, A., Bacsá, W. S., Bacsá, R. R. & Laurent, C. CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg,Co,Mo)O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 646 (2004).
6. Rashidi, a M., Akbarnejad, M. M., Khodadadi, a a, Mortazavi, Y. & Ahmadpour, A. Single-wall carbon nanotubes synthesized using organic additives to Co–Mo catalysts supported on nanoporous MgO. *Nanotechnology* **18**, 315605 (2007).
7. Ince, A. GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOTUBES OVER Co-Mo/MgO CATALYSTS. (2010).
8. Alvarez, W. E. E., Kitiyanan, B., Borgna, a. & Resasco, D. E. E. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* **39**, 547–558 (2001).
9. Magrez, A., Seo, J. W., Kuznetsov, V. L. & Forró, L. Evidence of an Equimolar C₂H₂–CO₂ Reaction in the Synthesis of Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie* **119**, 445–448 (2007).
10. „Carbon (C), kogumikust E. B. (2011)
11. Connell, M. J. O., Ph, D. & Group, F. *Carbon Nanotubes Properties and Applications Edited by*. (2006).
12. Meyyappan, M. Growth. *Carbon Nanotubes* 99–116 (2004). 13. Tajima, I., Wardoyo, A. & Fukunaga, O. Diamond sintered compact having high electrical conductivity and production method thereof. *US Patent 8,043,533* (2011).
14. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S. & Bhowmick, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science* **36**, 638–670 (2011).
15. Cirkel, F. Graphite: its properties, occurrence, refining and uses. (1907)
16. Papers, T. W. Fullerenes.

17. Han, J. Structures and Properties of Carbon Nanotubes. *Carbon Nanotubes* 1–24 (2004).doi:doi:10.1201/9780203494936.ch1
18. Dai, H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Accounts of chemical research* **35**, 1035–44 (2002).
19. Terrones, M. S C I E N C E A N D T E C H N O L O G Y O F T H E T W E N T Y - F I R S T C E N T U R Y : Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research* **33**, 419–501 (2003).
20. Yu, M. *et al.* Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron microscope. *Nanotechnology* **10**, 244–252 (1999).
21. Gore, J. P. & Sane, A. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. (2000).
22. Teo, K. B. K., Chhowalla, M. & Milne, W. I. Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers. **X**, (2003).
23. Atthipalli, G. *et al.* The effect of temperature on the growth of carbon nanotubes on copper foil using a nickel thin film as catalyst. *Thin Solid Films* **519**, 5371–5375 (2011).
24. Lee, C., Park, J., Huh, Y. & Lee, J. Y. Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* **343**, 33–38 (2001).
25. Li, W. Z., Wen, J. G. & Ren, Z. F. Rapid communication Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. **402**, 397–402 (2002).
26. Lee, Y. T. & Park, J. Temperature-Dependent Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes in the Range 800–1100 ° C. 7614–7618 (2002).
27. Moisala, A., Nasibulin, A. G. & Kauppinen, E. I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S3011–S3035 (2003).
28. Naha, S. Growth model, synthesis of carbon nanostructures and alteration of surface properties using them. (2008).
29. Pérez-Cabero, M. *et al.* Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach. *Journal of Catalysis* **224**, 197–205 (2004).
30. Zavarukhin, S. G. & Kuvshinov, G. G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄–H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* **272**, 219–227 (2004).
31. Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A., Terrones, M. & Dresselhaus, M. S. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **362**, 2223–38 (2004).
32. Nasibulin, a. G., Pikhitsa, P. V., Queipo, P., Choi, M. & Kauppinen, E. I. Investigations of mechanism of carbon nanotube growth. *Physica Status Solidi (B)* **243**, 3095–3100 (2006).

33. Huang, J., Zhang, Q., Zhao, M. & Wei, F. Process intensification by CO₂ for high quality carbon nanotube forest growth: Double-walled carbon nanotube convexity or single-walled carbon nanotube bowls? *Nano Research* **2**, 872–881 (2009).
34. Li, Z. *et al.* CO₂ enhanced carbon nanotube synthesis from pyrolysis of hydrocarbons. *Chemical communications (Cambridge, England)* 3260–2 (2008).doi:10.1039/b803465f
35. Buchholz, D., Khan, R. U., Bajohr, S. & Reimert, R. Computational Fluid Dynamics Modeling of Acetylene Pyrolysis for Vacuum Carburizing of Steel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**, 1130–1137 (2010).
36. Merchan-Merchan, W., Saveliev, A. V., Kennedy, L. & Jimenez, W. C. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progress in Energy and Combustion Science* **36**, 696–727 (2010).
37. Kathyayini, H., Willems, I., Fonseca, a., Nagy, J. B. & Nagaraju, N. Catalytic materials based on aluminium hydroxide, for the large scale production of bundles of multi-walled (MWNT) carbon nanotubes. *Catalysis Communications* **7**, 140–147 (2006).
38. Esconjauregui, S., Whelan, C. M. & Maex, K. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. *Carbon* **47**, 659–669 (2009).
39. Öncel, Ç. & Yürüm, Y. Carbon Nanotube Synthesis via the Catalytic CVD Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **14**, 17–37 (2006).
40. Dupuis, A.-C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review. *Progress in Materials Science* **50**, 929–961 (2005).
41. Flahaut, E., Laurent, C. & Peigney, A. “ Catalytic CVD Synthesis of Double and Triple-walled Carbon Nanotubes by the Control of the Catalyst Preparation ” “ Catalytic CVD Synthesis of Double and Triple-walled Carbon Nanotubes by the Control of the Catalyst Preparation ”. 1–27
42. Melezhyk, A., Romantsova, I. & Tkachev, A. MULTICOMPONENT CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY CHEMICAL VAPOR DECOMPOSITION METHOD. *vestnik.tstu.ru* 11–14 (2006)
43. Ward, D. & Edmond, I. Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. 421–433 (1996).
44. Pan, Z. W. *et al.* Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition. 97–102 (1999).
45. Li, Y. *et al.* Controlling the diameters in large-scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄. *Chemical Physics Letters* **398**, 276–282 (2004).
46. Curtarolo, S. *et al.* Influence of Mo on the Fe:Mo:C nanocatalyst thermodynamics for single-walled carbon nanotube growth. *Physical Review B* **78**, 054105 (2008).

47. Scientists “Clone” Carbon Nanotubes to Unlock Their Potential for Use in Electronics. *Sciencedaily* (2012).
48. Wu, T. Carbon nanotube applications for CMOS back-end processing. (2004)
49. Aryasomayajula, L. & Wolter, K.-J. Carbon Nanotube Composites for Electronic Packaging Applications: A Review. *Journal of Nanotechnology* **2013**, 1–6 (2013).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina _____ Kadi Külasalu _____
(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: _____ 17.03.1990 _____)
r

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Süsiniknanotorude sünteesi temperatuuri alandamine kasutades Ni sisaldavat katalüsaatorit

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on _____ Jevgeni Šulga _____,
(*juhendaja nimi*)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **31.05.2013**